



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : B29C 45/14, B32B 27/24, A43B 13/12 // B29K 71:00, 77:00, 96:04, 105:20, B29L 9:00, 31:50		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 95/12481
			(43) Date de publication internationale: 11 mai 1995 (11.05.95)

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR94/01238	(81) Etats désignés: AU, CA, CN, JP, KR, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) Date de dépôt international: 25 octobre 1994 (25.10.94)	
(30) Données relatives à la priorité: 93/13174 5 novembre 1993 (05.11.93) FR	Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(71) Déposant (<i>pour tous les Etats désignés sauf US</i>): ELF ATOCHEM S.A. [FR/FR] ; La Défense 10, 4 & 8, Cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).	
(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (<i>US seulement</i>): AUBER, Yves [FR/FR] ; 8, clos de l'Epervier, F-27300 Menneval (FR). TRON, Loïc [FR/FR] ; 42, villa Chaptal, F-92300 Levallois (FR).	
(74) Mandataire: NEEL, Henry; Elf Atochem S.A., Département Propriété Industrielle, 4 & 8, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).	

(54) Title: OVER MOLDING OF LIGHTENED AMIDE BLOCK POLYETHER ON THERMOPLASTIC ELASTOMER

(54) Titre: SURMOULAGE DE POLYETHER BLOCK AMIDE ALLEGÉ SUR UN ELASTOMERE THERMOPLASTIQUE

(57) Abstract

Bilayer object comprising a lightened thermoplastic elastomer of the polyether amide type adhering by itself on a non lightened thermoplastic selected from polyether amides, polyether esters, polyurethanes. The bilayer product obtained by molding the lightened thermoplastic over the compact thermoplastic may be used in the fabrication of shoe soles.

(57) Abrégé

Objet bicoche comprenant un élastomère thermoplastique allégé de type polyétheramide adhérant en lui-même sur un thermoplastique non allégé pouvant être choisi parmi les polyétheramides, polyétheresters, polyuréthannes. Le bicoche, obtenu par surmoulage du thermoplastique allégé sur le thermoplastique compact, peut être employé dans la fabrication des semelles de chaussures.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publient des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	GB	Royaume-Uni	MR	Mauritanie
AU	Australie	GE	Géorgie	MW	Malawi
BB	Barbade	GN	Guinée	NE	Niger
BE	Belgique	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BF	Burkina Faso	HU	Hongrie	NO	Norvège
BG	Bulgarie	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BJ	Bénin	IT	Italie	PL	Pologne
BR	Brésil	JP	Japon	PT	Portugal
BY	Bélarus	KE	Kenya	RO	Roumanie
CA	Canada	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CF	République centrafricaine	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CG	Congo	KR	République de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KZ	Kazakhstan	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	SN	Sénégal
CN	Chine	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LV	Lettonie	TG	Togo
CZ	République tchèque	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DE	Allemagne	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
DK	Danemark	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
FI	Finlande	MN	Mongolie	UZ	Ouzbékistan
FR	France			VN	Viet Nam
GA	Gabon				

SURMOULAGE DE POLYETHER BLOCK AMIDE ALLEGÉ SUR UN ELASTOMERE
THERMOPLASTIQUE

5

Description

Le composite qui fait l'objet de la présente invention comprend un élastomère thermoplastique allégé adhérant en lui-même sur un matériau compact constitué d'un thermoplastique non allégé.

10 L'assemblage d'élastomère thermoplastique allégé sur des thermoplastiques compacts de même nature ou de compositions différentes est, jusqu'à présent, obtenu par moulage ou extrusion suivi de découpe des composants, puis collage et pressage de ces composants.

15 Par exemple, la demande européenne EP402883 décrit l'emploi d'un élastomère thermoplastique allégé (il peut s'agir entre autres d'un copolyétheramide comme décrit dans EP405227) dans la semelle interne de chaussures de sport. Mais la multi-couche décrite est assemblée selon une technique conventionnelle, par collage du thermoplastique allégé sur le matériau compact.

20 L'avantage de la présente invention est de permettre l'assemblage des composants, uniquement par le surmoulage de l'un sur l'autre, sans apport de liant. Cette cohésion entre les matériaux est rendue possible par les propriétés adhésives que possèdent les polyétheramides à l'état fondu.

25 La demande européenne EP197845 décrit un procédé d'assemblage de surfaces par application d'un joint de polyétheramide et fusion de sa couche superficielle: mais la matière thermoplastique qui constitue le joint est appliquée sous la forme d'un ruban (pas d'une mousse) parmi deux substrats qui ne sont pas des élastomères.

30 La demande européenne EP 179700 décrit une composition adhésive comprenant un polyétheresteramide et son utilisation en tant qu'adhésif sensible à la pression, mais là non plus il ne s'agit pas d'une mousse.

35 L'invention permet la réalisation d'un composite constitué d'un matériau allégé, possédant une faible densité, une grande souplesse et une bonne mémoire élastique et d'un matériau compact caractérisé par sa rigidité et sa tenue à l'abrasion.

40 Les matériaux qui en résultent peuvent être utilisés dans les chaussures de sport en tant que semelle de type "semi-rigide" (foot-ball, base-ball, ...) ou souple (jogging) permettant de réaliser directement la semelle interne (amortissement) et la semelle externe (tenue à l'abrasion - rigidité).

45 Ce complexe peut aussi être employé pour la réalisation de chaussures de ville nécessitant le compromis amortissement/souplesse et rigidité/abrasion. Ce

composite pourra être utilisé pour des pièces de protection du corps, telles que des genouillères (skate-boarding), protège-tibia (foot-ball), coudières, intérieures de casques de cyclisme.

5 L'objet bicouche qui constitue la présente invention est assemblé selon la technique du surmoulage, qui consiste en l'injection de matière sur un insert placé au fond du moule.

La cohésion des deux matériaux s'obtient par les propriétés de hot melt et de compatibilité de la matière surmoulée et de l'insert. Les polyétheramides conviennent très bien à cette technique de surmoulage car ils possèdent une large 10 plage de plastification, permettant d'optimiser l'adhésion de la matière et des inserts et d'éviter l'emploi d'adhésif.

Il est préférable d'injecter le polyéther block amide allégé sur l'insert thermoplastique compact: cette technique de surmoulage est la plus rationnelle et procure de très bons résultats, tant au point de vue de l'aspect esthétique des pièces 15 finies que de l'adhérence entre les matériaux ; cependant, l'opération inverse (injection du thermoplastique compact sur la matière allégée) s'effectue dans des conditions similaires.

20 L'allègement du polymère thermoplastique est obtenu par l'incorporation de produits ayant les propriétés de se décomposer sous l'effet d'une élévation de température. Le gaz produit est intimement mélangé à la matière fondu sous les effets conjoints de la température, de la pression et du cisaillement.

L'incorporation d'agents d'expansion se fera différemment selon qu'ils se présentent sous forme liquides/gaz ou solides.

25 L'injection des agents d'expansion liquides ou gaz s'effectuera à l'aide d'une pompe doseuse dans la matière fondu, au niveau de la buse d'injection du polymère.

Les agents d'expansion solides seront généralement additionnés aux granulés d'élastomères par mélange mécanique avant introduction dans la trémie.

30 Le polyétheramide que l'on emploie comme matériau allégé peut être choisi parmi les polyétheramides statistiques (c'est-à-dire formés par l'enchaînement aléatoire des divers constituants monomères) ou les polyétheramides séquencés, c'est-à-dire formés de blocs présentant une certaine longueur de chaîne de leurs divers constituants.

35 Les polyétheramides séquencés résultent de la copolycondensation de séquences polyamides à extrémités réactives avec des séquences polyéthers à extrémités réactives, telles que, entre autres :

1) Séquences polyamides à bouts de chaînes diamines avec des séquences polyoxyalkylènes à bouts de chaînes dicarboxyliques ;

2) Séquences polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques avec des séquences polyoxyalkylènes à bouts de chaînes diamines obtenues par cyanoéthylation et hydrogénéation de polyétherdiols ;

5 3) Séquences polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques avec des séquences polyoxyalkylènes alpha-oméga-dihydroxylées aliphatiques ou polyétherdiols, les polyétheramides obtenus étant, dans ce cas particulier, des polyétheresteramides.

10 La composition et la fabrication de tels polyétheresteramides séquencés ont été décrites dans les brevets français no. 7418913 et 7726678 au nom de la demanderesse dont le contenu s'ajoute à la présente description.

15 Conviennent particulièrement bien pour la mise en oeuvre de la présente invention les polyétheresteramides séquencés, obtenus par polycondensation de séquences polyamides 11 ou 12 dicarboxyliques de poids moléculaire compris entre 300 et 15.000, avec des séquences de polyoxytétraméthylène glycol de poids moléculaire compris entre 100 et 6.000, à raison de 95 à 15 % en poids de séquences polyamides pour 5 à 85 % en poids de polyoxytétraméthylène glycol.

20 Le matériau compact constitué par un thermoplastique non allégé peut être le même ou différent par rapport au matériau allégé; il peut être choisi parmi les polyétheramides, polyétheresters, polyuréthannes...

25 20 Deux types d'agents d'expansion ont été utilisés :

• type exothermique (Génitron EPC ou EPA Schering) base azodicarbonamide se décomposant à partir d'une température de 165 °C.

25 25 • type endothermique (Génitron SIC 35/22, Schering ou Hydrocérol B, BOEHRINGER) contenant du bicarbonate de sodium et se décomposant à partir d'une température de 160 °C.

30 Les agents d'expansion de type endothermique se décomposent, bien sûr, sous l'effet de la chaleur, mais cette décomposition s'arrête dès la suppression de l'apport de chaleur, contrairement aux agents exothermiques dont la décomposition se poursuit même après suppression de la source de chaleur et nécessitant alors un refroidissement important. Entre autres caractéristiques de la mousse qu'on obtient avec cet agent, on a remarqué un effet de peau de surface très prononcé et une cellularisation très fine ; les densités du PEBAK allégé par ce type d'agent sont de 0,6. On ne sortirait pas du cadre de l'invention en associant le bicoche de l'invention avec des films, des feuilles ou d'autres couches, d'autres matériaux.

35 35 Les thermoplastiques utilisés pour les essais sont les suivants :

• Elastomère A (PEBAK 2533) polyétheresteramide sur base polyamide 12 et polytetraméthylène glycol dans un rapport massique PA/PE = 20/80.

- Point de fusion : 135 °C

- Melt index à 235 °C / 1 kg / filière 2 mm = 10

40 - Dureté Shore D = 25

• Elastomère B (PEBAX MX 1205) polyétheresteramide sur base polyamide 12 et polytétraméthylène glycol dans un rapport massique PA/PE = 50/50 :

- Point de fusion = 147 °C
- Melt index à 235 °C / 1 kg / filière 2 mm = 10

5 - Dureté Shore D = 40.

• Elastomère C (PEBAX 3533) polyétheresteramide sur base polyamide 12 et polytétraméthylène glycol dans un rapport massique PA/PE = 30/70

- Point de fusion = 144 °C
- melt index à 235 °C / 1 kg / filière 2 mm = 9

10 - Dureté Shore D = 35

• Elastomère D (Elastollan 1185 A50) polyether uréthane

- Point de fusion = 165 °C

- Dureté Shore D = 35

• Elastomère E (Hytrel 4056) Polyétherester

15 - Point de fusion = 150 °C

- Melt index à 190 °C / 2,16 kg / filière 2 mm = 5

- Dureté Shore D = 40

Conditions des essais de moulage des élastomères expansés :

20 La presse à injecter est équipée d'une buse fermée dite à clapet permettant un meilleur mélange de l'agent d'expansion avec la matière fondue.

Le moule plaque utilisé pour ces essais possédait une empreinte de 100 X 100 X 10 mm. Des événements supplémentaires ont été créés sur le plan de joint afin de faciliter l'injection rapide de la matière.

25 L'injection a été réalisée par un seuil nappe de 3 mm.

La vitesse d'injection est de 80 % de la vitesse maximum soit une vitesse de 200 cm³/seconde. La pression de maintien exercée était minimum.

Conditions des essais de moulage des élastomères compacts :

- Presse à injecter Visumat 500 - Billion 140 L.

30 - Moule plaque 100 X 100 X 2 mm

- Seuil nappe 0,9 mm

- Pression de maintien : 30 bars

- Vitesse d'injection : 50 %

- Température du moule : 25 °C

35 La mesure de la force de cohésion entre les deux matériaux a été effectuée selon la norme NFT 76-112 (ISO 4578) et peut être assimilée à la résistance au pelage des assemblages flexibles sur flexibles.

Les éprouvettes ont été obtenues par découpe des plaques surmoulées en bandes de 25 mm de large.

Une incision sur une profondeur de 10 mm a été effectuée à la jonction des matériaux compact et allégé, afin de permettre la préhension entre les mors du dynamomètre, l'éprouvette devant être parfaitement alignée entre les mors de façon à ce que l'effort de traction appliquée soit uniformément réparti sur sa largeur.

5 La vitesse de déplacement des mors est de 50 mm/min. ; les forces de pe-
lage sont exprimées en N/cm.

Les exemples qui suivent ont par but d'illustrer l'invention, sans toutefois la limiter; les exemples 1-5 illustrent l'injection du matériau allégé sur un insert élastomère compact, les exemples 6-11 le surmoulage d'un élastomère compact sur un 10 insert thermoplastique allégé, avec la particularité, dans les deux derniers (10-11), que l'allègement est obtenu par un agent d'expansion de type endothermique.

Les résultats des différents essais sont consignés dans les tableaux 1 et 2.

EXAMPLE 1

15 On a effectué un moulage par injection de l'insert PEBAK MX 1205, plaque 100 X 100 X 2 mm, à une température d'injection de 210 °C.

Sur cet insert, disposé au fond de l'empreinte 100 X 100 X 10 mm, on a injecté en surmoulage à une température de 190 °C, le polyéther block amides PEBAK MX 1205 contenant 0,6 % d'agent d'expansion Génitron EPC. Le PEBAK allégé 20 obtenu avait une densité de 0,6 et possédait une bonne adhérence avec son insert thermo-plastique. On a observé une rupture cohésive entre les matériaux avec un fluage du PEBAK X 1205.

EXAMPLE 2

25 On a effectué un moulage par injection à une température de 240 °C de polyuréthane Elastollan 1185 A50 pour obtenir un insert 100 X 100 X 2 mm, sur lequel on a injecté en surmoulage du PEBAK MX 1205 allégé par 0,6 % de Génitron EPC.

On a obtenu une adhérence satisfaisante entre l'insert et la mousse avec 30 ruptures adhésives entre les matériaux.

EXAMPLE 3

On a effectué un moulage par injection à 200°C du copolyether thermoplastique compact Hytrel 4056 (Insert 100 X100 X 2 mm).

Sur cet insert on a injecté en surmoulage du PEBAK MX 1205 allégé par 0,6 % d'agent expansion Génitron EPC. On a remarqué une adhérence un peu faible entre l'insert et la mousse avec rupture adhésive entre les matériaux.

EXAMPLE 4

On a effectué un moulage par injection à une température de 210 °C du thermoplastique compact Polyether block amides PEBAK 3533 (Insert 100 X100 X 2 mm).

Après surmoulage avec PEBAK MX 1205 allégé par 0,6 % d'agent expansion Génitron EPC, on a obtenu une très bonne adhérence entre l'insert et la mousse, caractérisée par une rupture cohésive puis déchirée du PEBAK 3533.

15

EXAMPLE 5

Sur le même insert utilisé dans l'exemple 1 on a injecté en surmoulage du PEBAK 2533 allégé par 0,6 % d'agent expansion Génitron EPC, on a obtenu une bonne adhérence entre l'insert et la mousse avec rupture cohésive et déchirure du PEBAK 2533.

EXAMPLE 6

On a effectué un moulage par injection du thermoplastique allégé polyéther block amides PEBAK MX 1205 (insert 100 X 100 X 8 mm) à une température de 190 °C.

L'expansion obtenue par 0,6 % de Génitron EPC a permis d'atteindre une densité du matériau de 0,55.

Sur cet insert disposé au fond de l'empreinte 100 X100 X 10 mm, on a injecté en surmoulage à une température de 240 °C l'élastomère compact Elastollan 1185 A50.

On a constaté une légère déformation de l'insert en thermoplastique allégé, due à la pression exercée lors du surmoulage de l'élastomère compact ; cependant, l'adhérence entre les matériaux reste très satisfaisante avec rupture cohésive et déchirure de la mousse PEBAK.

35

EXAMPLE 7

Sur le même insert utilisé dans l'exemple 6 on a injecté en surmoulage du PEBAK 3533.

On a constaté une bonne adhérence avec rupture cohésive.

40

EXAMPLE 8

Sur un insert de PEBAK 2533 allégé par 0,6 % Génitron EPC on a injecté en surmoulage du polyétheruréthane 1185 A50.

On a obtenu une bonne adhérence du matériau, les résultats des tests se 5 caractérisant par un fluage et une déchirure de la mousse.

EXAMPLE 9

Sur le même insert utilisé dans l'exemple 8 on a injecté en surmoulage du PEBAK 3533.

10 On a obtenu une bonne adhérence des matériaux et pelage de la mousse.

EXAMPLE 10

Sur l'insert 100 X 100 X 8 mm du thermoplastique PEBAK MX 1205 allégé par 1,2% d'agent endothermique Génitron SIC 35/22, on a injecté en surmoulage du 15 thermoplastique compact Elastollan 1185 A50. Remarques similaires à l'exemple 6.

L'effet de peau sur la mousse ne nuit en rien à l'adhérence des matériaux et on constate une rupture cohésive avec déchirure de la mousse.

EXAMPLE 11

20 Sur le même insert utilisé dans l'exemple 10 on a injecté en surmoulage du PEBAK 3533 ; remarques similaires à l'exemple 7.

1. SURMOULAGE DU POLYETHER BLOCK AMIDE ALLEGÉ SUR INSERT THERMOPLASTIQUE

Ex.	Thermoplastique		Agent expansion	F. Adhé- rence
	Insert (100 X 100 X 2 mm)	Surmoulage allégé		
1	PEBAX MX 1205	PEBAX MX 1205	GENITRON EPC 0,6	18,5
2	ELASTOLLAN 1185 A50	PEBAX MX 1205	GENITRON EPC 0,6	5,8
3	HYTREL 4056	PEBAX MX 1205	GENITRON EPC 0,6	3,6
4	PEBAX 3533	PEBAX MX 1205	GENITRON EPC 0,6	9,3
5	PEBAX MX 1205	PEBAX 2533	GENITRON EPC 0,6	9,5

2. SURMOULAGE DU THERMOPLASTIQUE COMPACT SUR INSERT POLYETHER BLOCK AMIDES ALLEGÉ

	Thermoplastique	Agent expansion	F. Adhé- rence	
Ex.	Insert allégé (100 X 100 X 8 mm)	Surmoulage compact	Réf %	N/cm
6	PEBAX MX 1205	ELASTOLLAN 1185A50	GENITRON EPC 0,6	19,5
7	PEBAX MX 1205	PEBAX 3533	GENITRON EPC 0,6	12
8	PEBAX 2533	ELASTOLLAN 1185A50	GENITRON EPC 0,6	3,5
9	PEBAX 2533	PEBAX 3533	GENITRON EPC 0,6	7,4
10	PEBAX MX 1205	ELASTOLLAN 1185A50	GENITRON SIC 35/22 1,2	9,6
11	PEBAX MX 1205	PEBAX 3533	GENITRON SIC 35/22 1,2	16,2

REVENDICATIONS

5 **1.** Objet bicouche comprenant un élastomère thermoplastique allégé de type polyétheramide adhérant en lui-même sur un thermoplastique non allégé.

2. Objet bicouche selon 1 où le thermoplastique non allégé est choisi parmi les polyétheramides, polyétheresters, polyuréthannes.

10 **3.** Objet bicouche selon 1 caractérisé en ce que les polyétheramides sont des polyétheresteramides obtenus par polyconsensation de séquences polyamides alpha-oméga-dihydroxylées aliphatiques.

15 **4.** Procédé d'assemblage sans adhésif d'un élastomère thermoplastique allégé de type polyetheramide avec d'autres thermoplastiques non allégés de même nature ou de nature différente, caractérisé en ce que l'assemblage s'effectue en une opération lors de l'injection du deuxième matériau sur le premier faisant fonction d'insert.

20 **5.** Semelle de chaussure comprenant un bicouche selon les revendications 1 à 3.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No

PCT/FR 94/01238

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 B29C45/14 B32B27/24 A43B13/12 //B29K71:00, B29K77:00,
B29K96:04, B29K105:20, B29L9:00, B29L31:50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 B29C C08G A43B B32B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 9305, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class AEE, AN 93-039339 C05! & JP,A,04 363 221 (NIFCO INC. & TORAY IND. INC.) 16 December 1992 see abstract ---	1,2,4,5
Y	EP,A,0 235 396 (HULS A.G.) 9 September 1987 see the whole document ---	1,2,4,5
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 15, no. 211 (C-0836) (4739) 29 May 1991 & JP,A,03 060 601 (ASAHI CORP.) 15 March 1991 see abstract ---	4,5

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *B* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

- *&* document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search

27 January 1995

Date of mailing of the international search report

23. 02. 95

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Molto Pinol, F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No
PCT/FR 94/01238

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 060 240 (DISTROPAT A.G.) 15 September 1982 see the whole document ---	4,5
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 14, no. 24 (C-677) (3967) 18 January 1990 & JP,A,01 265 901 (ASAHI CORP.) 24 October 1989 see abstract -----	4,5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int'l Application No

PCT/FR 94/01238

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-0235396	09-09-87	DE-A-	3606473	03-09-87
		JP-A-	62212144	18-09-87
		US-A-	4816345	28-03-89
EP-A-0060240	15-09-82	AT-A-	386514	12-09-88
		US-A-	4497123	05-02-85

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De. Le Internationale No
PCT/FR 94/01238

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 B29C45/14 B32B27/24 A43B13/12 //B29K71:00, B29K77:00,
B29K96:04, B29K105:20, B29L9:00, B29L31:50

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 6 B29C C08G A43B B32B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 9305, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class AEF, AN 93-039339 C05! & JP,A,04 363 221 (NIFCO INC. & TORAY IND. INC.) 16 Décembre 1992 voir abrégé ---	1,2,4,5
Y	EP,A,0 235 396 (HULS A.G.) 9 Septembre 1987 voir le document en entier ---	1,2,4,5
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 15, no. 211 (C-0836) (4739) 29 Mai 1991 & JP,A,03 060 601 (ASAHI CORP.) 15 Mars 1991 voir abrégé --- -/-	4,5

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

1

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 27 Janvier 1995	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 23.02.95
--	--

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentiaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Molto Pinol, F

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den.	Internationale No
PCT/FR 94/01238	

C(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications vistes
A	EP,A,0 060 240 (DISTROPAT A.G.) 15 Septembre 1982 voir le document en entier ---	4,5
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 14, no. 24 (C-677) (3967) 18 Janvier 1990 & JP,A,01 265 901 (ASAHI CORP.) 24 Octobre 1989 voir abrégé -----	4,5

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Den. : Internationale No

PCT/FR 94/01238

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
EP-A-0235396	09-09-87	DE-A-	3606473	03-09-87
		JP-A-	62212144	18-09-87
		US-A-	4816345	28-03-89
-----	-----	-----	-----	-----
EP-A-0060240	15-09-82	AT-A-	386514	12-09-88
		US-A-	4497123	05-02-85
-----	-----	-----	-----	-----